



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 029 003 B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④ Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**05.12.84**

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 06 L 3/12, C 07 F 9/09**

⑥ Anmeldenummer: **80810324.6**

⑦ Anmeldetag: **27.10.80**

⑤④ **Salze kationischer Aufheller, deren Herstellung und deren Verwendung auf organischen Materialien sowie deren konzentrierte wässrige Lösungen.**

③⑩ Priorität: **01.11.79 CH 9808/79**

⑦③ Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel (CH)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.05.81 Patentblatt 81/20**

⑦② Erfinder: **Meyer, Hans Rudolf, Dr., Bollwerkstrasse 102, CH-4102 Binningen (CH)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**05.12.84 Patentblatt 84/49**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**EP - A - 0 001 620  
AU - D - 2 294 367  
FR - A - 2 012 166  
FR - A - 2 111 451  
FR - A - 2 318 910  
GB - A - 1 351 489**

**EP 0 029 003 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).



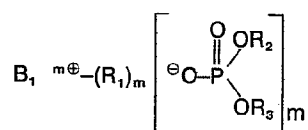
## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kationische optische Aufheller, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zum optischen Aufhellen von organischen Materialien sowie konzentrierte wässrige Lösungen der optischen Aufheller.

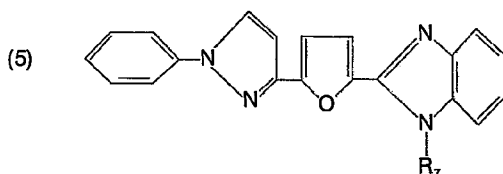
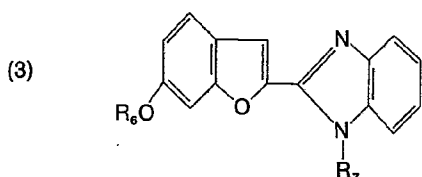
Es ist in der Literatur eine grössere Zahl kationischer Aufheller bekannt, die bei Raumtemperatur in Wasser nur beschränkt löslich sind. Solche Aufheller sind quaternierte Ammoniumsalze basischer Aufheller, die z.B. in den Patentschriften beschrieben sind, welche meist auch die basischen Aufheller selbst umfassen. Solche Verbindungen entsprechen dem weiter unten angegebenen Aufhellerteil B<sub>1</sub>.

Aus der FR-A-2 111 451 sind auch 1,3-Diphenylpyrazoline mit einer quaternären Ammoniumgruppe bekannt, die, falls die Ammoniumgruppe eine unsubstituierte oder substituierte Hydroxylalkylgruppe aufweist, in Wasser und in organischen polaren Lösungsmitteln eine erhöhte Löslichkeit zeigen.

Die Erfindung betrifft nun neue kationische Aufheller der Formel



worin B<sub>1</sub> einen Aufheller aus der Gruppe der 2-Furanyl-benzimidazole, 2-Azolyl-benzimidazole, 2-Stilbenyl-benzimidazole, basischen 1,2-Bis-(azolyl)-äthylene, 2,5-Bis-(benzimidazolyl)-furane, basischen 4,4'-Bis-(azolyl)-stilbene, basischen 2-Phenyl-5-azolyl-thiophene, basischen 4,4'-Distyryl-biphenyle, basischen 1,4-Distyryl-benzole, basischen 3,7-disubstituierten Cumarine, basischen Naphthalimide, basischen 4,4'-Triazinyl-amino-stilbene, basischen 2-Stilben-4-yl-naphthotriazole und basischen Triazolyl- oder Pyrazolyl-stilbene, m die Anzahl basischer Aminogruppen und R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkenyl mit 2 bis 4 C-Atomen bedeuten.

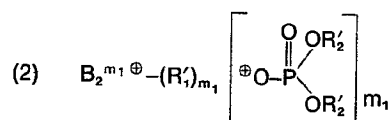


Die nicht quaternierten Vertreter von B<sub>1</sub> sind wie folgt z.B. bekannt: die 2-Furanyl-benzimidazole aus US-A-3 497 525; 3 631 168; 3 637 734; 3 900 419; 4 009 994; 4 018 789 und 4 146 725; DE-A-2 346 316; 2 807 008; 2 852 531 und 2 821 116, die 2-Azolylbenzimidazole aus US-A-4 083 958, die 2-Stilbenyl-benzimidazole aus US-A-3 133 916, basische 1,2-Bis-(azolyl)-äthylene aus US-A-2 808 407; 3 259 619; 3 169 960, 2,5-Bis-(benzimidazolyl)-furane aus US-A-3 005 779, basische 4,4'-Bis-(azolyl)-stilbene aus US-A-3 583 984, basische 2-Phenyl-5-azolyl-thiophene aus US-A-3 264 315, basische 4,4'-Distyryl-biphenyle aus US-A-3 984 399, basische 1,4-Distyryl-benzole aus US-A-3 755 446, basische 3,7-disubstituierte Cumarine aus US-A-3 251 851; 3 271 412; 3 625 952; 3 663 560; 4 005 098; DE-A-1 919 181, basische Naphthalimide aus GB-A-962 019; 1 227 239; US-A-3 697 525; 3 625 947; 3 880 859; 3 941 791; 3 776 932; 4 075 221; DE-A-2 064 159; 2 507 459; 2 641 001, basische 4,4'-Bis-triazinylamino-stilbene aus DE-A-1 930 309; 2 060 085, basische 2-Stilben-4-yl-naphthotriazole aus DE-B-1 090 169 und basische 4,4'-Bis-(triazolyl)- und -(pyrazolyl)-stilbene aus US-A-3 824 236; 3 796 706.

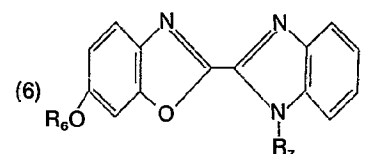
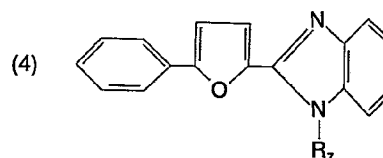
Die neuen kationischen Aufheller zeichnen sich gegenüber jenen der genannten Veröffentlichungen durch eine bei Raum- und höherer Temperatur stark verbesserte Löslichkeit in Wasser und in polaren organischen Lösungsmitteln aus. Diese verbesserte Löslichkeit ermöglicht die Herstellung von Aufhellertlösungen mit Konzentrationen bis zu 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 10 bis 50 Gewichtsprozent Aufhellersubstanz.

Die Anzahl basischer Aminogruppen beträgt vorzugsweise 1 oder 2. Es können aber auch noch weitere vorhanden sein.

Von Bedeutung sind kationische Aufheller der Formel



worin m<sub>1</sub> 1 oder 2 bedeutet und R'<sub>1</sub> und R'<sub>2</sub> Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Benzyl und B<sub>2</sub> einen Aufheller der Formel

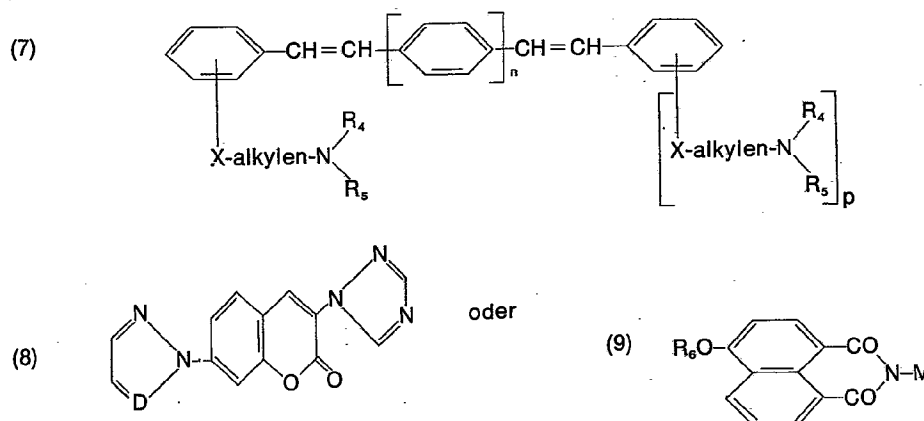




3

0 029 003

4



worin M Alkylen-N(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>), Pyrazolyl oder Pyridinyl, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkenyl mit 2 bis 6 C-Atomen oder R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> zusammen mit dem N-Atom auch einen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkenyl mit 2 bis 6 C-Atomen oder Phenyl, D Stickstoff oder die CH-Gruppe, X ein nicht-chromophores Brückenglied oder die direkte Bindung, n die Zahl 1 oder 2 und p die Zahl 0 oder 1 bedeuten, wobei die Benzol- und die heterocyclischen Ringe auch nicht-chromophor substituiert sein können.

Als nicht-chromophore Brückenglieder X kommen Sauerstoff, Schwefel, -SO<sub>2</sub>N(R)-, -CON(R)-, -OCO-, -COO-, die direkte Bindung, -O-C<sub>1-3</sub>-Alkylen-CON(R)- oder -O-C<sub>1-3</sub>-Alkylen-COO- in Betracht, worin R für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen steht, das substituiert sein kann oder zusammen mit R<sub>4</sub> einen Piperazinring bildet.

Die «Alkylen»-Reste können verschiedenartig geradkettig oder verzweigt sein und 1 bis 12 und besonders 1 bis 6 C-Atome aufweisen. Sie können auch eine Hydroxygruppe tragen.

Geeignete Alkylreste R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> sind solche mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen. Sie können beispielsweise mit Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Phenyl oder Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein. Die Reste R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> können zusammen einen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, z.B. einen Piperidin-, Pyrrolidin-, Hexamethylenimin- oder Morpholinring, der durch Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann. R<sub>4</sub> kann ferner mit R zusammen einen Piperazinring bilden.

Unter nicht-chromophor substituierten Alkylgruppen sind für R<sub>6</sub> besonders die Alkoxyalkylgruppe mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und die Benzylgruppe zu verstehen und für R<sub>7</sub> mit Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Carbalkoxy mit 2 bis 5 C-Atomen, Cyano, Phenyl oder Carbamoyl substituiertes Alkyl zu verstehen.

Die für R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> stehenden Alkenylgruppen

sind vorzugsweise unsubstituiert und enthalten vorzugsweise 3 bis 4 Kohlenstoffatome und die Phenylreste können z.B. noch mit 1 bis 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 C-Atomen, Chlor oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein.

Als nicht-chromophore Substituenten der Benzol- oder heterocyclischen Kerne seien beispielsweise erwähnt: Halogenatome, Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, Cyclohexylgruppen, Alkenylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, Alkenyloxygruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, Phenoxy, das noch mit Methyl, Chlor oder Methoxy substituiert sein kann, Alkylsulfonylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, Phenylsulfonyl- oder Phenoxy-sulfonylgruppen, die noch mit Methyl, Chlor oder Methoxy substituiert sein können, Benzylsulfonyl, Cyano, Trifluormethyl, Alkoxy-carbonyl mit 2 bis 7 C-Atomen, Carboxy, Phenyl, Benzyl, -CONZ<sub>1</sub>Z<sub>2</sub> oder -SO<sub>2</sub>NZ<sub>1</sub>Z<sub>2</sub>, worin Z<sub>1</sub> für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Benzyl oder Dialkylaminoalkyl mit insgesamt 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, welches durch R<sub>1</sub> quaternisiert sein kann, Z<sub>2</sub> für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen und Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind für einen Pyrrolidin-, Piperidin-, N-Alkylpiperazin- mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Hexamethylenimin oder Morpholinring stehen.

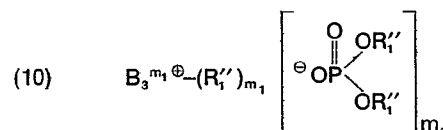
In Formel (2) bedeuten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> sind vorzugsweise unsubstituierte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Hexamethylenimin- oder Morpholinrest bilden können. R<sub>4</sub> kann auch zusammen mit R einen Piperazinring bilden. R<sub>7</sub> ist vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Cyanoalkyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, Carbalkoxyalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Benzyl oder Phenyl. D steht vorzugsweise für =N-, X für



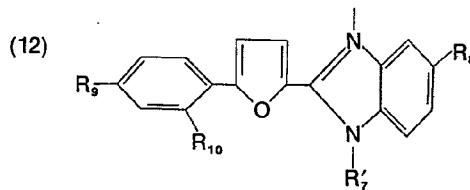
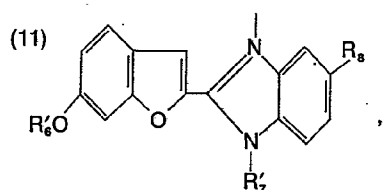
Sauerstoff, die direkte Bindung,  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')-$ ,  $-\text{CON}(\text{R}')-$  oder  $-\text{COO}-$  und  $\text{R}'$  für Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch eine Cyanogruppe substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit  $\text{R}_4$  für einen Piperazinring. Die Benzol- und die heterocyclischen Ringe sind vorzugsweise mit Wasserstoff, Chlor, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert, der Benzimidazolring ausserdem noch mit Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylsulfonyl, Cyano, Trifluormethyl, Phenoxysulfonyl, Alkoxy-carbonyl mit insgesamt 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, Carboxy,  $-\text{CONZ}'_1\text{Z}'_2$  oder  $-\text{SO}_2\text{NZ}'_1\text{Z}'_2$ , worin  $\text{Z}'_1$  für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-

Atomen, Cyclohexyl oder Benzyl und  $\text{Z}'_2$  für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen stehen oder  $\text{Z}'_1$  und  $\text{Z}'_2$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch einen Morpholinring bilden können.

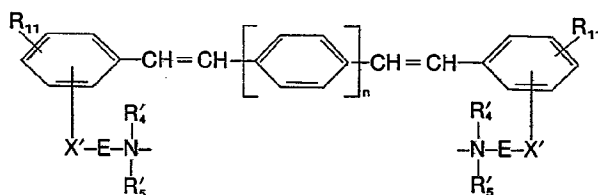
Von besonderer Bedeutung sind kationische Aufheller der Formel



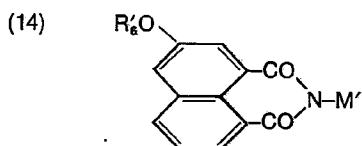
worin  $\text{m}_1$  1 oder 2 und  $\text{R}'_1$  Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen und  $\text{B}_3$  einen Aufhellerrest der Formel



(13)



oder



bedeuten, in welchen Reste

$\text{R}_6$  Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

$\text{R}_7$  Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Benzyl, Phenyl, Alkenyl mit 3 bis 4 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 oder 3 C-Atomen, Alkoxy-carbonylmethyl mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkoxyteil,

$\text{R}_8$  Wasserstoff, Methyl, Chlor, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl, Cyano, Trifluormethyl, Phenoxysulfonyl, Alkoxy-carbonyl mit insgesamt 2 bis 5 C-Atomen, Carboxy,  $-\text{CONZ}'_1\text{Z}'_2$  oder  $-\text{SO}_2\text{NZ}'_1\text{Z}'_2$ , worin  $\text{Z}'_1$  für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen, oder Benzyl und  $\text{Z}'_2$  für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen stehen oder  $\text{Z}'_1$  und  $\text{Z}'_2$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch einen Morpholinring bilden können,

$\text{R}_9$  und  $\text{R}_{10}$ , unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Methyl,

$\text{R}'$  Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch

eine Cyanogruppe substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit  $\text{R}'_4$  einen Piperazinrest,

$\text{X}'$  Sauerstoff, Schwefel, die direkte Bindung,  $-\text{SO}_2\text{NR}'-$ ,  $-\text{CONR}'-$  oder  $-\text{COO}-$ ,

$\text{E}$  unsubstituiertes oder durch eine OH-Gruppe substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

$\text{R}'_4$  Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, zusammen mit  $\text{R}'_5$  einen Piperazinrest oder zusammen mit  $\text{R}'_5$  und dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Hexamethylenimin- oder Morpholinrest,

$\text{R}'_5$  Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit  $\text{R}'_4$  und dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Hexamethylenimin- oder Morpholinrest,

$\text{R}_{11}$  Wasserstoff, Chlor, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen,

$n$  die Zahl 1 oder 2 und

$\text{M}'$  -Alkylen  $\text{N}(\text{R}'_4\text{R}'_5)$  oder den Rest

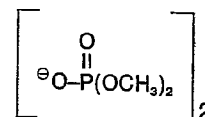
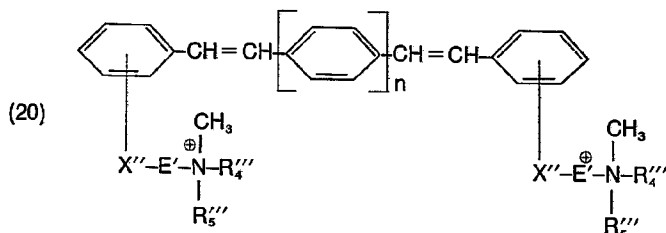






R'', Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Benzyl, Phenyl oder Cyanoalkyl mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, R', Wasserstoff, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylsulfonyl, Phenoxysulfonyl, Sulfamoyl, Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffato-

men, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano oder Chlor und R', Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten, sowie  
d) kationische Aufheller der Formel



worin X'' Sauerstoff, die direkte Bindung, -SO<sub>2</sub>NH- oder -CONH- in 2- oder 3-Stellung, E' Alkylen mit 1 bis 3 C-Atomen, R''', und R''', Alkyl mit 1 oder 2 C-Atomen oder R''', und R''', zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinrest und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten.

Die Herstellung von kationischen Aufhellern der Formel (1) erfolgt in an sich bekannter Weise durch Quaternierung eines Aufhellers B mit mindestens stöchiometrischen Mengen m eines Phosphates der Formel



worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> die oben angegebene Bedeutung haben, bei Temperaturen zwischen 60 und 200°C, gegebenenfalls in einem inerten Reaktionsmedium.

Als Phosphate der Formel (21) kommen vorzugsweise in Betracht: Trimethylphosphat, Triäthylphosphat, Triisopropylphosphat, Tri-n-propylphosphat, Dibutylmethylphosphat, Tribenzylphosphat, Diisopropylmethylphosphat, Triäthylphosphat, Tributylphosphat, Tris-(2-chloräthyl)-phosphat und Tris-(methoxyäthyl)-phosphat. Besonders bevorzugt ist Trimethylphosphat. Mit diesen Trialkylphosphaten können auch Basen von kationischen Farbstoffen quaterniert werden.

Als Reaktionsmedia in denen die Quaternierung vorgenommen werden kann, eignen sich im allgemeinen alle inerten Lösungsmittel. Bevorzugt sind solche, die das Ausgangsprodukt lösen und aus denen sich das Endprodukt sofort ausscheidet. Beispielsweise seien genannt: Aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol; Halogenkohlenwasserstoffe wie Dichloräthan, Trichloräthan, Tetrachloräthylen, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, ferner auch Nitroverbindungen wie Nitromethan, Nitropropan, Nitrobenzol, Alkanole und offene oder cyclische Äther wie Methanol, Äthanol, Butanol, Dibutyläther, Äthylenglykol, Äthylenglykolmonomethyläther, Äthylenglykolmonoäthyläther, Anisol oder Dioxan; Ketone wie Cyclohexanon oder Methyläthylketon; Fettsäureamide wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid; Sulfoxyde wie Dimethylsulfoxyd und Carbonsäu-

re-ester oder -nitrile wie Essigester, Essigsäurebutylester, Acetonitril oder Methoxypropionitril. Dabei wird z.B. bei Temperaturen von 60 bis 200°C, vorzugsweise 80 bis 170°C gearbeitet. Zuweilen ist es auch vorteilhaft, Wasser als Lösungsmittel zu verwenden.

Nach einem besonders vorteilhaften Verfahren arbeitet man in überschüssigem Alkylierungsmittel bei 60 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 170°C, wonach sich das Reaktionsprodukt oft entweder beim Abkühlen oder durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels, z.B. eines der vorangehend genannten Lösungsmittel, ausscheidet.

Da die erhaltenen kationischen Aufheller besonders gut wasserlöslich sind, kann man ein Reaktionsgemisch, das noch wasserlösliches, überschüssiges Phosphat der Formel (21) enthält, auch ohne Isolierung des Aufhellers mit Wasser verdünnen, um derart zu einer gebrauchsfertigen, konzentrierten Lösung zu gelangen. Solche konzentrierte Lösungen sind ebenfalls Teil der vorliegenden Erfindung. Rein wässrige Lösungen erhält man durch Lösen der isolierten kationischen Aufheller in der gewünschten Menge Wasser.

Zur Stabilisierung der wässrigen Lösungen gegen eine allfällige Phosphorsäureester-hydrolyse kann diesen noch eine pH-Puffersubstanz zugegeben werden wie z.B. Natriumacetat oder Natriumlactat. Eine gute Pufferwirkung erhält man auch durch Neutralisation der zunächst meist sauer reagierenden, überschüssigen Phosphat enthaltenden wässrigen Lösungen mit Alkalihydroxiden (z.B. Natriumhydroxid), -carbonaten oder -bicarbonaten, wasserlöslichen basischen Aminen oder Ammoniak.

Die zur Quaternierung verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (21) sind bekannt oder werden in Analogie zu an sich bekannten Verfahren hergestellt.

Die vorstehend definierten neuen Verbindungen zeigen in gelöstem oder feinverteilter Zustande eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz. Sie können zum optischen Aufhellen der verschiedensten synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen organischen Materialien oder Substanzen, welche solche organische Materialien enthalten, verwendet werden.

Die optisch aufzuhellenden organischen Materialien können den verschiedenartigsten Verar-



beitungszuständen (Rohstoffe, Halbfabrikate oder Fertigfabrikate) angehören.

Den erfindungsgemäss anzuwendenden Verbindungen kommt u. a. Bedeutung für die Behandlung von textilen organischen Materialien, insbesondere textilen Geweben, zu.

In Abhängigkeit vom verwendeten Aufheller-Verbindungstyp kann es sich als vorteilhaft erweisen, in neutralem oder alkalischem oder saurem Bade zu verarbeiten. Die Behandlung wird üblicherweise bei Temperaturen von etwa 20 bis 140°C, beispielsweise bei Siedetemperatur des Bades oder in deren Nähe (etwa 90°C), durchgeführt. Für die erfindungsgemässe Veredlung textiler Substrate kommen auch Lösungen oder Emulsionen in organischen Lösungsmitteln in Betracht, wie dies in der Färbereipraxis in der sogenannten Lösungsmittelfärberei (Foulard-Thermofixierapplikation, Auszieh färbeverfahren in Färbemaschinen) praktiziert wird.

Die neuen optischen Aufhellmittel gemäss vorliegender Erfindung können beispielsweise auch in folgenden Anwendungsformen eingesetzt werden.

a) Mischungen mit Farbstoffen (Nuancierung) oder Pigmenten (Farb- oder insbesondere z.B. Weisspigmenten) oder als Zusatz zu Färbädern, Druck-, Ätz- oder Reservpasten. Ferner auch zur Nachbehandlung von Färbungen, Drucken oder Ätzdrucken,

b) in Mischungen mit Netzmitteln, Weichmachern, Quellmitteln, Antioxydantien, Lichtschutzmitteln, Hitzestabilisatoren, chemischen Bleichmitteln (Chlorit-Bleiche, Bleichbäder-Zusätze),

c) in Mischungen mit Vernetzern, Appreturmitteln (z.B. Stärke oder synthetischen Appreturen) sowie in Kombination mit den verschiedensten Textilveredlungsverfahren, insbesondere Kunstharzausrüstungen (z.B. Knitterfest-Ausrüstungen wie «wash-and-wear», «permanent-press», «no-iron»), ferner Flammfest-, Weichgriff-, Schmutzabläse («anti-soiling»)- oder Antistatisch-Ausrüstungen oder antimikrobiellen Ausrüstungen,

d) Einarbeiten der optischen Aufhellmittel in polymere Trägermaterialien (Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte) in gelöster oder dispergierter Form für Anwendung z.B. in Beschichtungs-, Imprägnier- oder Bindemitteln (Lösungen, Dispersionen, Emulsionen) für Textilien, Vliese, Papier, Leder,

e) als Zusätze zu sogenannten «master batches»,

f) als Zusätze zu den verschiedensten industriellen Produkten, um dieselben marktfähiger zu machen (z.B. Aspektverbesserung von Seifen, Waschmitteln, Pigmenten),

g) in Kombination mit anderen, optisch aufhellend wirkenden Substanzen,

h) in Spinnbadpräparationen, d.h. als Zusätze zu Spinnbädern, wie sie zur Gleitfähigkeitsverbesserung für die Weiterverarbeitung von Synthesefasern verwendet werden, oder aus einem speziellen Bad vor der Verstreckung der Faser,

i) als Szintillatoren, für verschiedene Zwecke photographischer Art, wie z.B. für elektrophoto-

graphische Reproduktion oder Supersensibilisierung.

Wird das Aufhellverfahren mit Textil-Behandlungs- oder Veredlungsmethoden kombiniert, kann die kombinierte Behandlung in vielen Fällen vorteilhafterweise mit Hilfe entsprechender bestandiger Präparate erfolgen, welche die optisch aufhellenden Verbindungen in solcher Konzentration enthalten, dass der gewünschte Aufhelleffekt erreicht wird.

In gewissen Fällen werden die Aufheller durch eine Nachbehandlung zur vollen Wirkung gebracht. Diese kann beispielsweise eine chemische (z.B. Säure-Behandlung), eine thermische (z.B. Hitze) oder eine kombinierte chemisch/thermische Behandlung darstellen.

Die Menge der erfindungsgemäss zu verwendenden neuen optischen Aufheller, bezogen auf das optisch aufzuhellende Material, kann in weiten Grenzen schwanken. Schon mit sehr geringen Mengen, in gewissen Fällen z.B. solchen von 0,0001 Gewichtsprozent, kann ein deutlicher und haltbarer Effekt erzielt werden. Es können aber auch Mengen bis zu etwa 0,8 Gewichtsprozent und gegebenenfalls bis zu etwa 2 Gewichtsprozent zur Anwendung gelangen. Für die meisten praktischen Belange sind vorzugsweise Mengen zwischen 0,005 und 0,5 Gewichtsprozent von Interesse.

Aus verschiedenen Gründen ist es oft zweckmässig, die Aufheller nicht als solche, d.h. rein einzusetzen, sondern vermisch mit den verschiedensten Hilfs- und Coupiernmitteln, wie z.B. wasserfreiem Natriumsulfat, Natriumsulfat-decahydrat, Natriumchlorid, Natriumcarbonat, Alkalimetallphosphaten, wie Natrium- oder Kaliumorthophosphat, Natrium- oder Kaliumpyrophosphat und Natrium- oder Kaliumtripolyphosphaten oder Alkalimetallsilicaten.

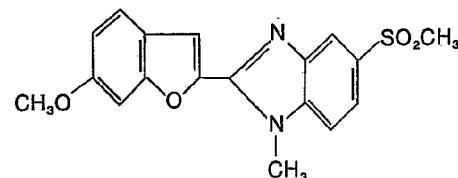
Die erfindungsgemässen kationischen Aufheller sind geeignet zum optischen Aufhellen von organischen Materialien, besonders von Polyacrylnitril, Polyamid und Cellulose.

In den Beispielen sind Prozente immer Gewichtsprocente. Schmelz- und Siedepunkte sind, sofern nicht anders vermerkt, unkorrigiert und oft sehr unscharf.

#### Beispiel 1

7,1 g der Verbindung der Formel

(100)



werden in 20 ml Trimethylphosphat unter Rühren und Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms 60 Minuten auf 160°C erhitzt. Nach dieser Zeit ist eine Probe klar löslich in Wasser. Während dem Abkühlen verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 50 ml Essigsäureäthylester und nutsch das auskristallisierte Produkt bei Raumtemperatur ab.



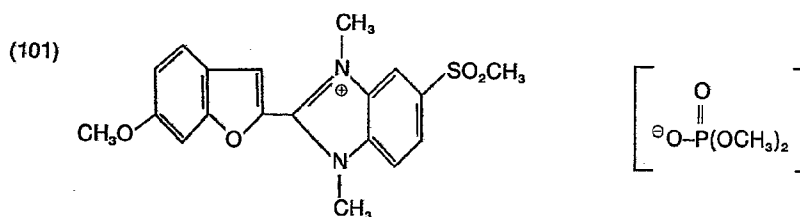
13

0 029 003

14

Der an der Luft zerfließliche Rückstand wird wiederholt mit Essigsäureäthylester gewaschen und

sofort im Vakuum bei 100°C getrocknet. Man erhält 10,8 g der Verbindung der Formel



vom Smp. ~115°C, die noch je 1 Mol Kristalltrimethylphosphat und Kristallwasser enthält.

Kristallisiert man dieses Produkt aus 1,2-Dichloräthan um oder versetzt man das bei der Herstellung entstandene, noch heiße Reaktionsgemisch mit Methyläthylketon anstatt mit Essigsäureäthylester, so erhält man ein Produkt vom Smp.

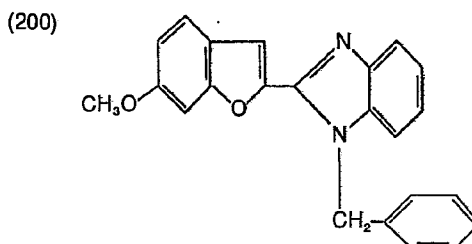
15

181°C, das kein Kristall-dimethylphosphat mehr enthält. Die Löslichkeit dieses Produktes beträgt bei Raumtemperatur über 100 g in 100 ml Wasser, jene des entsprechenden Methosulfats 0,5 g.

Beispiel 2

7,1 g der Verbindung der Formel

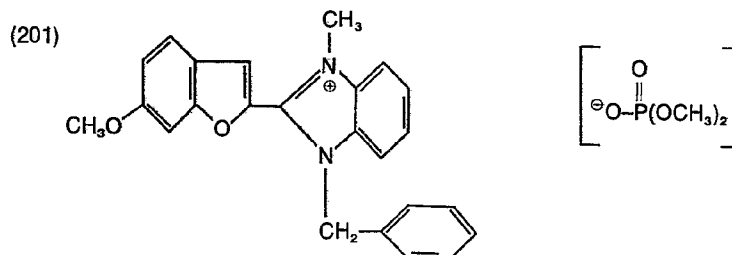
20



werden in 20 ml Trimethylphosphat unter Rühren und Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms 60 Minuten auf 160°C erhitzt. Nach dieser Zeit ist

eine Probe klar löslich in Wasser. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man die Verbindung der Formel

35

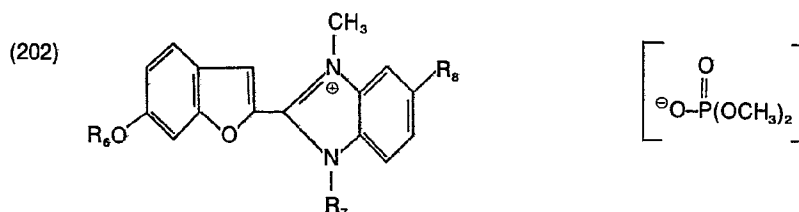


in überschüssigem Trimethylphosphat als dickflüssiges Öl, das ohne Ausscheidung beliebig mit Wasser verdünnt werden kann. Eine 19%-ige Lösung war nach mehrmonatigem Lagern unverändert im Aspekt. Nach Neutralisation einer Probe mit Natronlauge blieb der pH beim Lagern eben-

falls unverändert. Die Löslichkeit des entsprechenden Methosulfates in Wasser beträgt 0,5%.

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 oder 2 beschrieben, werden die in Tabelle I aufgeführten Aufheller der Formel

50



hergestellt:

65

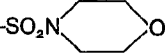


15

0 029 003

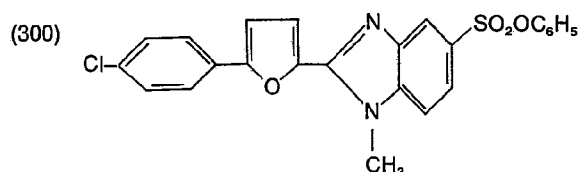
16

Tabelle I

Formel No.	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	UVλ <sub>max</sub> in Polyacrylnitril (nm)
203	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	365
204	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	365
205	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	363
206	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> N 	366
207	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-SO <sub>2</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	362
208	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	367
209	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	366
210	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	362
211	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	365
212	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	367
213	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	362
214	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	367
215	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-COOH	364
216	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	364
217	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COOH	362
218	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CONHCH <sub>3</sub>	360
219	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>3</sub>	364
220	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CONH <sub>2</sub>	365
221	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CN	370
222	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	370
223	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	369
224	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CF <sub>3</sub>	360
225	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CF <sub>3</sub>	364
226	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	361
227	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-Cl	363
228	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	363
229	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	H	357 (in DMF)
230	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CN	H	360
231	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	357

Beispiel 3

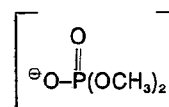
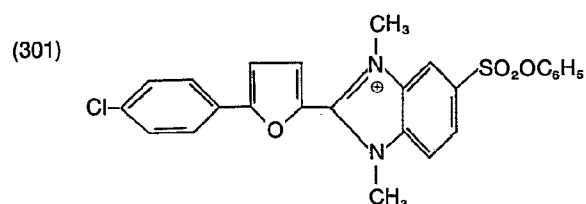
7,0 g der Verbindung der Formel



werden in 30 ml Trimethylphosphat unter Rühren und Überleiten von einem schwachen Stickstoffstrom 2 Stunden auf 160°C erhitzt. Während dem Abkühlen verdünnt man das dick ausgefallene Produkt mit 30 ml Methyläthylketon und nutsch es

bei Raumtemperatur ab. Der Rückstand wird wiederholt mit Methyläthylketon gewaschen und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Man erhält 7,0 g eines blassgelben, kristallinen Produktes der Formel

55











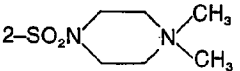
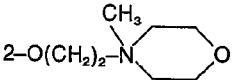
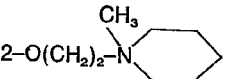
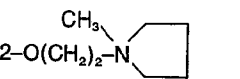


21

0 029 003

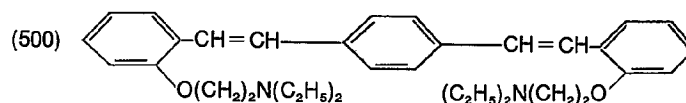
22

Tabelle III

Formel Nr.	G	L	$\lambda_{\max}$ in Dimethylformamid (nm)
405	$2-O(CH_2)_2-N(CH_3)_3$	H	362
406	$2-SO_2NH(CH_2)_3-N(CH_3)_3$	H	355
407	$2-SO_2NH(CH_2)_2-N(CH_3)_3$	H	357
408	$2-SO_2NH(CH_2)_3-NCH_3(C_2H_5)_2$	H	351
409		H	357
410	$3-SO_2NH(CH_2)_3-N(CH_3)_3$	4-Cl	362
411	$2-CONH(CH_2)_3-N(CH_3)_3$	H	351
412		H	361
413		H	360
414		H	361
415	$2-OCHCH_2-N(CH_3)_3$   CH <sub>3</sub>	Mischung H	361
416	$2-OCH_2-CH-N(CH_3)_3$   CH <sub>3</sub>		
417	$3-O(CH_2)_2-N(C_2H_5)_2$   CH <sub>3</sub>		
418	$2-OCH_2CHCH_2-N(CH_3)_3$   OH	H	362
419	$2-S(CH_2)_2-N(CH_3)_3$	H	358
420	$2-O(CH_2)_3-N(CH_3)_3$	3-OCH <sub>3</sub>	356
421	$2-O(CH_2)_3-N(CH_3)_3$	5-Cl	367
422	$2-O(CH_2)_3-N(CH_3)_3$	5-CH <sub>3</sub>	366
423	$2-CH_2N(CH_3)_3$	H	352
424	$4-O-(CH_2)_2-N(C_2H_5)_2$   CH <sub>3</sub>	H	362
425	$2-COO-(CH_2)_2N(CH_3)_3$	H	356

Beispiel 5

5,1 g der Verbindung der Formel



60

werden in 10 ml Trimethylphosphat unter Rühren während 60 Minuten auf 100°C erhitzt. Nach dieser Zeit ist eine Probe des Reaktionsgemisches klar löslich in Wasser. Man verdünnt mit 30 ml Methyläthylketon, lässt abkühlen, nutschts das aus-

65

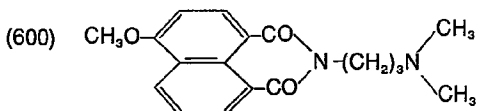
kristallisierte Produkt ab und wäscht es wiederholt mit Methyläthylketon. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 100°C erhält man 5,1 g der Verbindung der Formel





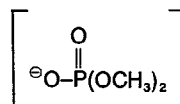
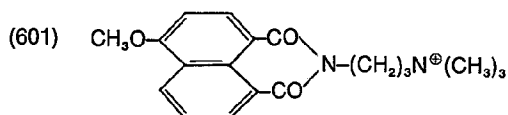


Beispiel 6  
6,25 g der Verbindung der Formel



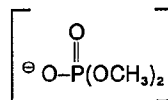
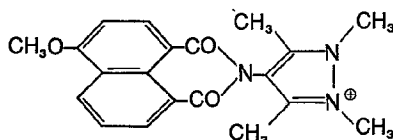
werden in 5,6 g Trimethylphosphat unter Rühren 5 Minuten auf 80 °C erwärmt. Nach dieser Zeit ist eine Probe klar löslich in Wasser und das Reaktionsprodukt fällt dick aus. Man verdünnt mit 50 ml Methyläthylketon, lässt abkühlen und filtriert. Der

an der Luft zerfliessliche Rückstand wird wiederholt mit Methyläthylketon gewaschen und sofort im Vakuum bei 100 °C getrocknet. Man erhält 8,8 g der Verbindung der Formel



vom Smp. 188 °C. Die Löslichkeit dieses Produktes in Wasser beträgt bei Raumtemperatur über 60% verglichen mit 44% mit dem entsprechenden Salz der Phosphorsäure.

In ähnlicher Weise wie in den vorangehenden Beispielen erwähnt, erhält man die Verbindung der Formel



welche ohne Isolierung nach Verdünnen mit Wasser verwendet wird (UV<sub>λmax</sub> 365 nm in DMF).

oder (512) bezogen auf das Warengewicht,

1 g/l Oxalsäure

0,25 g/l eines Polyphosphates als Komplexbildner und

0,125 g/l Natriummetabisulfit

enthält, behandelt. Die Applikation erfolgt gemäss folgendem Temperaturprogramm:

40–97 °C/30 Minuten

97 °C/30 Minuten

97–40 °C/15 Minuten.

Anschliessend wird das Polyacrylnitril-Gewebe während 30 Sekunden in fliessendem enthärtetem Wasser gespült und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Das so behandelte Gewebe weist einen guten Aufhelleffekt auf.

Beispiel 7

Ein Polyacrylnitril-Gewebe (Orlon®75) wird auf einem Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 mit einem wässrigen Bad, das

0,1% des Aufhellers der Formel (101), (201), (203), (301), (302), (303), (402), (403), (406), (501) oder (512) bezogen auf das Warengewicht,

1 g/l eines Anlagerungsproduktes von 35 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol und

1,5 ml/l Ameisensäure 85%

enthält, behandelt.

Die Applikation erfolgt gemäss folgendem Temperaturprogramm:

40–97 °C/30 Minuten

97 °C/30 Minuten

97–40 °C/15 Minuten.

Anschliessend wird das Polyacrylnitril-Gewebe während 30 Sekunden in fliessendem enthärtetem Wasser gespült und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Das so behandelte Gewebe weist einen guten Aufhelleffekt auf.

Beispiel 8

Ein modifiziertes Polyacrylnitrilgewebe (Courtel®) wird auf einem Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 mit einem wässrigen Bad, das

0,1% des Aufhellers der Formel (101), (201), (203), (301) bis (303), (401), (402), (403), (406), (501)

35

40

45

50

55

60

65



### Beispiel 10

Ein gebleichtes Baumwoll-Gewebe wird auf einem Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:20 mit einem wässrigen Bad behandelt, das 0,1% des Aufhellers der Formel (401), (402), (403), (406), (501) oder (512), bezogen auf das Gewicht der Baumwolle, und 5 g/l Natriumsulfat enthält.

Die Applikation erfolgt gemäss folgendem Temperaturprogramm:

20–50 °C/15 Minuten

50 °C/15 Minuten

Anschliessend wird das Baumwoll-Gewebe während 20 Sekunden in fliessendem enthärtetem Wasser gespült und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Das so behandelte Baumwoll-Gewebe weist einen guten Aufhelleffekt auf.

### Beispiel 11

Man foulardiert bei Raumtemperatur ein gebleichtes Baumwoll-Gewebe mit einer wässrigen Flotte, die 1 g/l des Aufhellers der Formel (401), (402), (403), (406) oder (501) enthält. Der Abquetscheffekt beträgt 75%.

Anschliessend wird während 30 Sekunden bei 130 °C auf einem Thermofixiergerät getrocknet.

Das so behandelte Baumwollgewebe weist einen guten Aufhelleffekt auf.

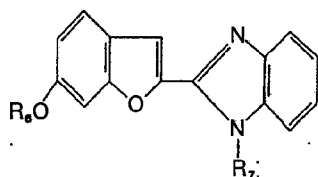
### Beispiel 12

Ein konzentriertes flüssiges Waschmittel wird durch Mischen folgender Komponenten hergestellt:

	Gew.-%
Äthoxylierte Alkohole	
(C <sub>12</sub> –C <sub>13</sub> Alkohol mit 6,5 Mol Äthylenoxid)	60,0
1-Methyl-1-oleylamidoäthyl-2-oleylimidazoliummethosulfat	26,7
Verbindung der Formel (401), (402), (501) oder (512)	0,3
Wasser	12,0
Übliche Zusätze	1,0

2 kg gebleichtes Baumwollgewebe werden während 10 Minuten bei 50 °C in 60 Litern Wasser von 100 ppm Härte gewaschen, das 50 bis 60 g des obigen Waschmittels enthalten. Nach dem Spülen und Trocknen weist das Gewebe einen starken Aufhelleffekt und einen weichen Griff auf.

Ähnliche Resultate werden erhalten, wenn man anstelle der oben angegebenen Imidazolium-Verbindung nicht-gehärtetes Di-talg-dimethylammoniumchlorid verwendet.



### Beispiel 13

Ein gebleichtes Baumwoll-Gewebe wird im Flottenverhältnis 1:20 während 15 Minuten in einer 40 °C warmen, wässrigen Flotte gewaschen, die pro Liter

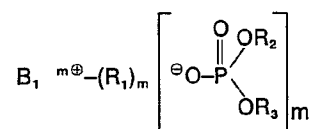
0,5 g eines Anlagerungsproduktes von 10 Mol Äthylenoxid an einem Mol Stearylalkohol und

0,01 g des Aufhellers der Formel (401), (402), (403), (405) oder (501) enthält.

Anschliessend wird das Baumwoll-Gewebe während 20 Sekunden in fliessendem Trinkwasser gespült und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Das so behandelte Baumwoll-Gewebe weist einen guten Aufhelleffekt auf.

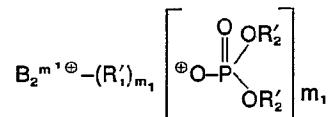
### Patentansprüche

#### 1. Kationische Aufheller der Formel

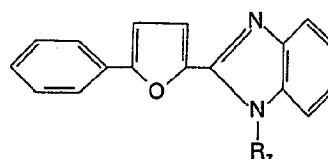


worin B<sub>1</sub> einen Aufheller aus der Gruppe der 2-Furanyl-benzimidazole, 2-Azoly- benzimidazole, 2-Stilbenyl-benzimidazole, basischen 1,2-Bis-(azoly)-äthylene, 2,5-Bis-(benzimidazoly)-furan, basischen 4,4'-Bis-(azoly)-stilbene, basischen 2-Phenyl-5-azoly-thiophene, basischen 4,4'-Distyryl-biphenyle, basischen 1,4-Distyryl-benzole, basischen 3,7-disubstituierten Cumarine, basischen Naphthalimide, basischen 4,4'-Triazinylamino-stilbene, basischen 2-Stilben-4-yl-naphthotriazole und basischen Triazolyl- oder Pyrazolyl-stilbene, m die Anzahl basischer Aminogruppen und R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkenyl mit 2 bis 4 C-Atomen bedeuten.

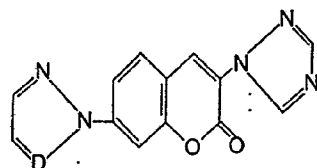
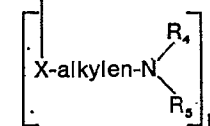
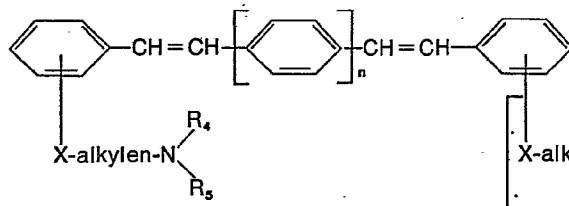
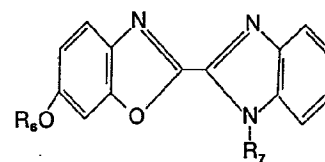
2. Kationische Aufheller gemäss Anspruch 1 der Formel



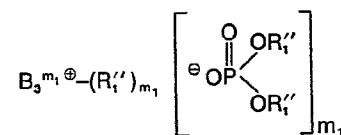
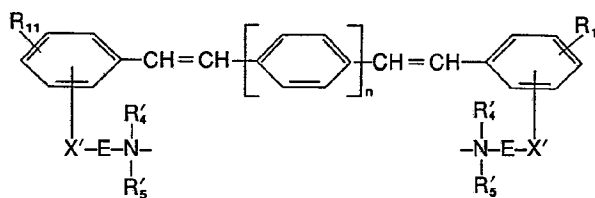
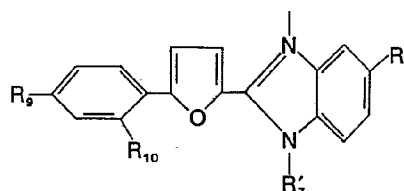
worin m<sub>1</sub> 1 oder 2 bedeutet und R'<sub>1</sub> und R'<sub>2</sub> Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Benzyl und B<sub>2</sub> einen Aufheller der Formel





R6O-C1=CC=C2C(=C1)C(=O)N(C(=O)C2)M

35

R6Oc1ccc2c(c1)oc(c2)c3c4cc(R)c(R')cc4n3R6O-C1=CC=C2C(=C1)C(=O)N(C(=O)C2)M



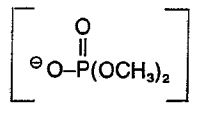
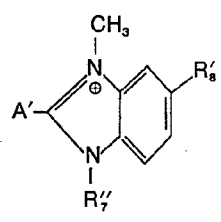




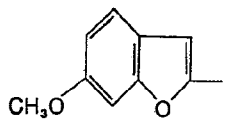
33

0 029 003

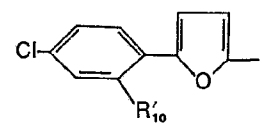
34



worin A' einen Rest der Formel



oder

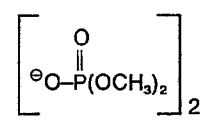
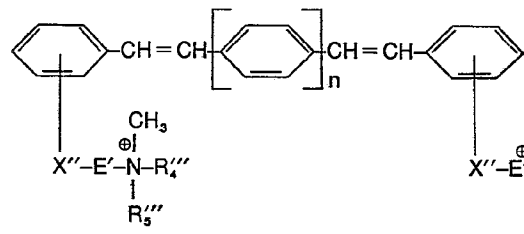


R', Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Benzyl, Phenyl oder Cyanoalkyl mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, R', Wasserstoff, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylsulfonyl, Phenoxysulfonyl, Sulfamoyl, Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-

atomen, Alkoxy-carbonyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano oder Chlor und R', Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten.

20

7. Kationische Aufheller gemäss Anspruch 5 der Formel



worin X'' Sauerstoff, die direkte Bindung, -SO<sub>2</sub>NH- oder -CONH- in 2- oder 3-Stellung, E' Alkylen mit 1 bis 3 C-Atomen, R', und R', Alkyl mit 1 oder 2 C-Atomen oder zusammen einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinrest und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten.

35

10. Verfahren gemäss Anspruch 9 zum optischen Aufhellen von Polyacrylnitril, Polyamid und Cellulose.

11. Verfahren gemäss Anspruch 10 zum optischen Aufhellen von Polyacrylnitrilfasern im Gelzustand.

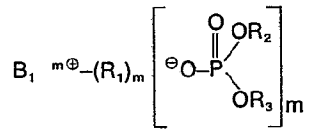
40

12. Konzentrierte wässrige Aufhellerlösung mit einem Gehalt von 1-60 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Lösung, eines kationischen Aufhellers wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert und gegebenenfalls einem überschüssigen wasserlöslichen Trialkyl- oder Trialkenylphosphat.

45

13. Konzentrierte wässrige Aufhellerlösung gemäss Anspruch 12, welche noch einen Puffer enthält.

8. Verfahren zur Herstellung von kationischen Aufhellern der in Anspruch 1 definierten Formel



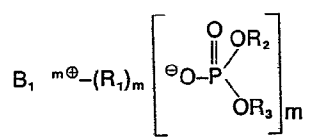
worin B<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass ein Aufheller B<sub>1</sub> mit mindestens stöchiometrischen Mengen m eines Phosphates der Formel

50

# Claims

1. A cationic fluorescent whitening agent of the formula

55



worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> die oben angegebene Bedeutung haben, bei Temperaturen zwischen 60 und 200°C quaterniert.

60

wherein B<sub>1</sub> is a fluorescent whitening agent belonging to the group of the 2-furanylbenzimidazoles, 2-azolybenzimidazoles, 2-stilbenylbenzimidazoles, basic 1,2-bis-(azoly)ethylenes, 2,5-(benzimidazolyl)furanes, basic 4,4'-bis-(azoly)stilbenes, basic 2-phenyl-5-azoly-thiophenes, basic 4,4'-distyrylbiphenyls, basic 1,4-distyrylbenze-

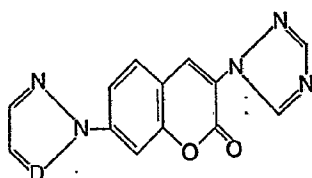
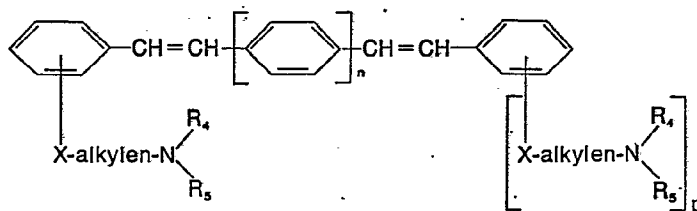
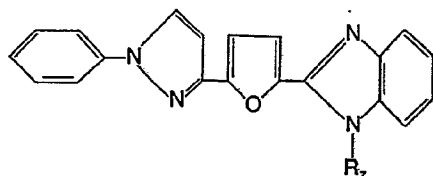
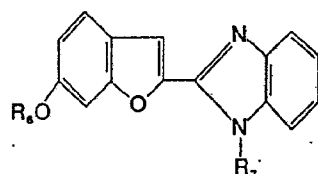
65

9. Verfahren zum optischen Aufhellen von organischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen, wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert, diesen Materialien einverleibt oder auf deren Oberfläche aufbringt.



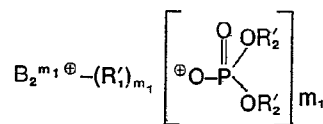
nes, basic 3,7-disubstituted coumarins, basic naphthalimides, basic 4,4'-triazinylaminostilbenes, basic 2-stilben-4-yl-naphthotriazoles and basic triazolyl- or pyrazolylstilbenes, m is the number of basic amino groups, and each of R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> is alkyl of 1 to 4 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by non-chromophoric groups, or is alkenyl of 2 to 4 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by non-chromophoric groups.

2. A cationic fluorescent whitening agent according to claim 1 of

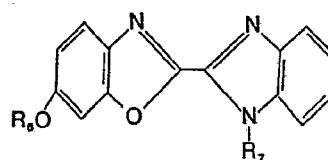
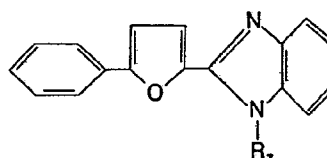


wherein M is alkylene-N(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>), pyrazolyl or pyridinyl, each of R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> independently is alkyl of 1 to 6 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by non-chromophoric groups, alkenyl of 2 to 6 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by non-chromophoric groups, or R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub>, together with the nitrogen atom to which they are attached, also form a 5- to 7-membered heterocyclic ring, each of R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> independently is alkyl of 1 to 6 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by non-chromophoric groups, alkenyl or 2 to 6 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by non-chromophoric groups, or is phenyl, D is nitrogen or the -CH- group, X is a non-chromophoric bridge member or

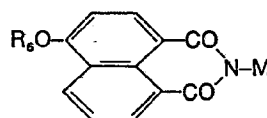
the formula



wherein m<sub>1</sub> is 1 or 2 and each of R'<sub>1</sub> and R'<sub>2</sub> is alkyl of 1 to 4 carbon atoms or benzyl, and B<sub>2</sub> is a fluorescent whitening agent of the formula

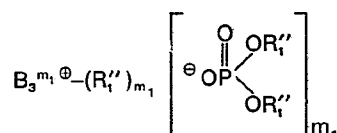


or



the direct bond, n is 1 or 2, and p is 0 or 1, and the benzene rings and the heterocyclic rings can also carry non-chromophoric substituents.

3. A cationic fluorescent whitening agent according to claim 2 of the formula



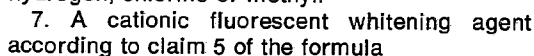
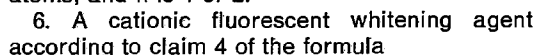
wherein m<sub>1</sub> is 1 or 2 and R''<sub>1</sub> is alkyl of 1 to 3 carbon atoms and B<sub>3</sub> is a fluorescent whitening agent radical of the formula







5. A cationic fluorescent whitening agent according to claim 3 of the formula

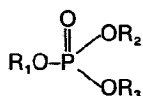




41

0 029 003

m are as defined in claim 1, which process comprises quaternising a fluorescent whitening agent B<sub>1</sub> with at least stoichiometric amounts m of a phosphate of the formula



wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are as defined above, in the temperature range from 60° to 200°C.

9. A process for whitening organic material, which comprises incorporating in said material or applying thereto a compound as defined in any one of claims 1 to 7.

10. A process according to claim 9, wherein the organic material is polyacrylonitrile, polyamide and cellulose.

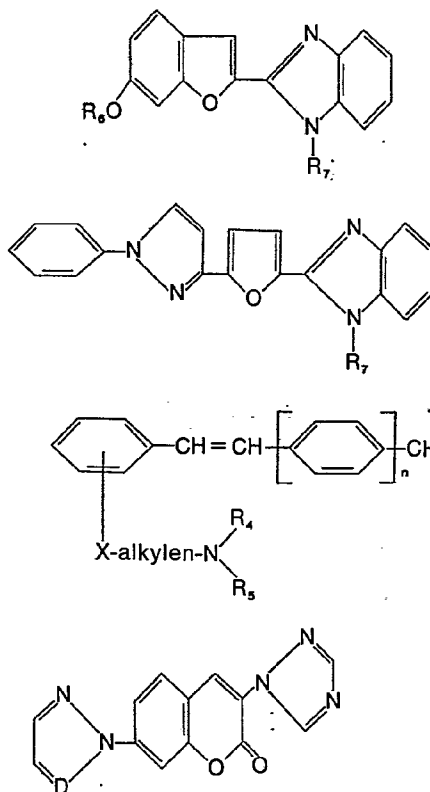
11. A process according to claim 10, which comprises whitening polyacrylonitrile fibres in the gel state.

12. A concentrated aqueous solution having a content of 1 to 60% by weight, based on the weight of said solution, of a cationic fluorescent whitening agent as defined in any one of claims 1 to 7, and, optionally, an excess of a water-soluble trialkyl- or trialkenylphosphate.

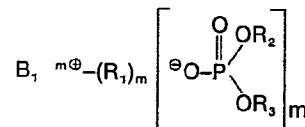
13. A concentrated aqueous solution according to claim 12, which additionally contains a buffer.

#### Revendications

1. Agents de blanchiment optique cationiques de formule:

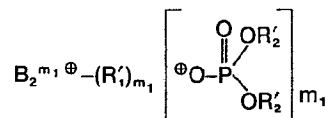


42

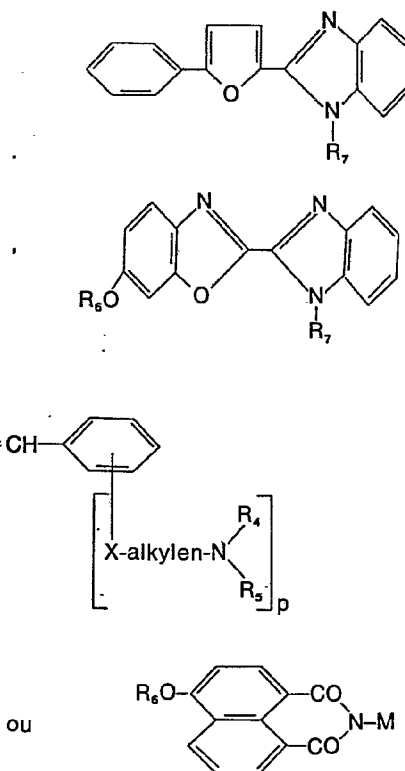


dans laquelle B<sub>1</sub> est un azurant optique appartenant au groupe des 2-furanyl-benzimidazoles, 2-azolyl-benzimidazoles, 2-stilbényl-benzimidazoles, 1,2-bis-(azolyl)-éthylènes basiques, 2,5-bis-(benzimidazolyl)-furannes, 4,4'-bis-(azolyl)-stilbènes basiques, 2-phényl-5-azolyl-thiophènes basiques, 4,4'-distyrylbiphényles basiques, 1,4-distyryl-benzènes basiques, coumarines basiques disubstitués en 3,7, naphthalimides basiques, 4,4'-triazinylamino-stilbènes basiques, 2-stilbène-4-yl-naphtotriazoles basiques et triazolyl- ou pyrazolyl-stilbènes basiques; m est le nombre de groupes amino basiques, et R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont des groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, non substitués ou portant un substituant non-chromophore ou bien des groupes alcényles ayant 2 à 4 atomes de carbone non substitués ou portant un substituant non-chromophore.

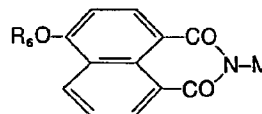
2. Agents de blanchiment optique cationiques selon la revendication 1, de formule:



dans laquelle m<sub>1</sub> vaut 1 ou 2, et R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> sont des groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou des groupes benzyle, et B<sub>2</sub> est un azurant de formules:

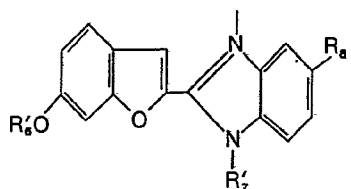


ou



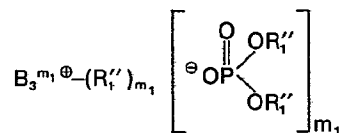


dans lesquelles M est un groupe alkylène-  
N(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>), pyrazolyle ou pyridinyle; R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> indé-  
pendamment l'un de l'autre sont des groupes al-  
kyle ayant 1 à 6 atomes de carbone non substitués  
ou portant un substituant non-chromophore, des  
groupes alcényle ayant 2 à 6 atomes de carbone  
non substitués ou portant un substituant non-chro-  
mophore, ou bien R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> ensemble avec l'atome  
d'azote forment également un noyau hétérocycli-  
que de 5 à 7 chaînons; R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> indépendamment  
l'un de l'autre sont des groupes alkyle ayant 1 à  
6 atomes de carbone non substitués ou portant un  
substituant non-chromophore, des groupes alcé-  
nyle ayant 2 à 6 atomes de carbone non substitués  
ou portant un substituant non-chromophore, ou  
bien des groupes phényle; D est un atome d'azote  
ou le groupe CH; X est un chaînon pontal non-

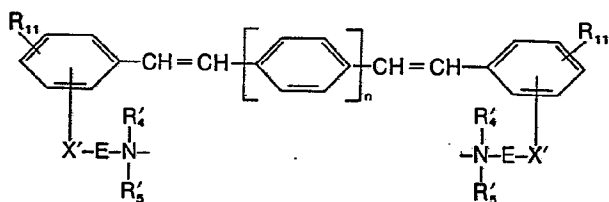
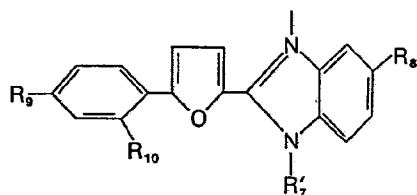


chromophore ou bien la liaison directe; n est le  
nombre 1 ou 2, et p est le nombre 0 ou 1, les  
noyaux benzéniques et les noyaux hétérocycli-  
ques pouvant porter également des substituants  
non-chromophores.

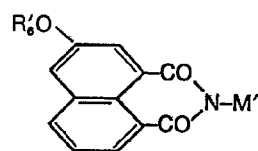
3. Agents de blanchiment optique cationiques  
selon la revendication 2, ayant la formule:



dans laquelle m<sub>1</sub> vaut 1 ou 2, et R''<sub>1</sub> est un groupe  
alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone, et B<sub>3</sub> est un  
reste d'azurant de formules:



ou



restes dans lesquels

R<sub>6</sub> est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de  
carbone,

R<sub>7</sub> est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de  
carbone, benzyle, phényle, alcényle ayant 3 ou 4  
atomes de carbone, cyanoalkyle ayant 2 ou 3 ato-  
mes de carbone, alcoxycarbonylméthyle ayant 1  
à 3 atomes de carbone dans la partie alcoxy,

R<sub>8</sub> est un atome d'hydrogène, un groupe mé-  
thyle, chloroalkylsulfonyl ayant 1 à 4 atomes de  
carbone, phénylsulfonyl, cyano, trifluoromé-  
thyle, phénoxyulfonyl, alcoxycarbonyl ayant  
en tout 2 à 5 atomes de carbone, carboxyle,  
-CONZ'<sub>1</sub>Z'<sub>2</sub> ou -SO<sub>2</sub>NZ'<sub>1</sub>Z'<sub>2</sub>, dans lesquels Z'<sub>1</sub> est  
un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1  
à 4 atomes de carbone, alcényle ayant 3 ou 4  
atomes de carbone, hydroxyalkyle ayant 2 à 4  
atomes de carbone, alcoxyalkyle ayant en tout 3

à 6 atomes de carbone ou bien un groupe benzyle,  
et Z'<sub>2</sub> est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle  
ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou bien Z'<sub>1</sub> et Z'<sub>2</sub>  
ensemble avec l'atome d'azote peuvent former  
également un noyau morpholine;

R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> indépendamment l'un de l'autre sont  
des atomes d'hydrogène, de chlore ou des grou-  
pes méthyle,

R' est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle  
ayant 1 à 4 atomes de carbone non substitué ou  
substitué par un radical cyano ou bien forme con-  
jointement à R'<sub>4</sub> un reste pipérazine;

X' est un atome d'oxygène, de soufre, la liaison  
directe -SO<sub>2</sub>NR'-, -CONR'-, ou bien -COO-;

E est un groupe alkylène ayant 1 à 4 atomes de  
carbone non substitué ou substitué par un radical  
-OH;

R'<sub>4</sub> est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de



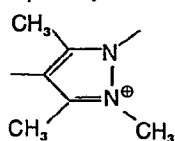
carbone ou forme conjointement à R' un reste pipérazine ou bien forme conjointement à R' un reste pyrrolidine, pipéridine, hexaméthylène-imine ou morpholine;

R' est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou bien forme conjointement à R' un reste pyrrolidine, pipéridine, hexaméthylène-imine ou morpholine;

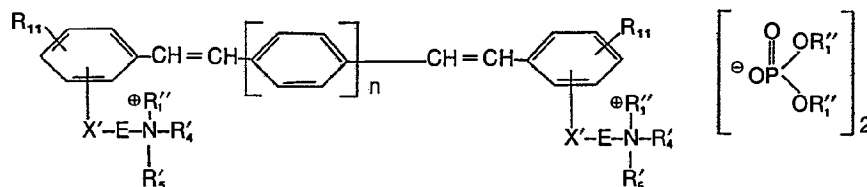
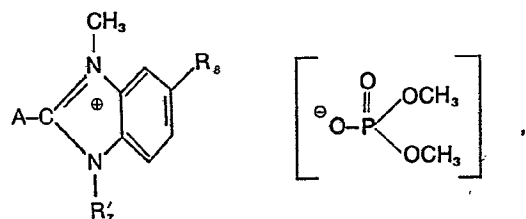
R<sub>11</sub> est un atome d'hydrogène, de chlore, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone;

n est le nombre 1 ou 2, et

M' est un groupe alkylène-N(R'<sub>4</sub>R'<sub>5</sub>) ou le reste



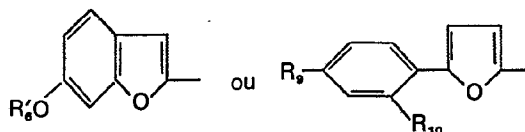
4. Agents de blanchiment optique cationiques selon la revendication 3, de formule:



dans laquelle R'', est un groupe alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone; X' est un atome d'oxygène, de soufre, la liaison directe, -COO-, -CON(R'')- ou bien -SO<sub>2</sub>N(R'')-, R'' étant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou formant conjointement à R' un reste pipérazine; E est un groupe alkylène ayant 1 à 4 atomes de carbone non substitué ou substitué par un radical -OH; R'<sub>4</sub> est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou forme conjointement à R'' un reste pipérazine ou bien forme conjointement à R' un noyau pyrrolidine, pipéridine, hexaméthylène-imine ou morpholine; R'<sub>5</sub> est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou forme conjointement à R' un reste pyrrolidine, pipéridine, hexaméthylène-imine ou morpholine; R<sub>11</sub> est un atome d'hydrogène, de chlore, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone et n est le nombre 1 ou 2.

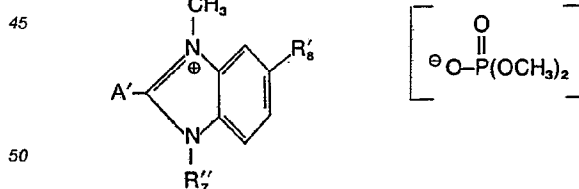
6. Agents de blanchiment optique cationiques selon la revendication 4, ayant la formule:

dans laquelle A est un reste de formules:

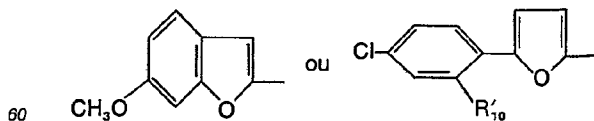


dans lesquelles R' est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, indépendamment l'un de l'autre, sont des atomes d'hydrogène, de chlore ou des groupes méthyle; R' est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, benzyle, phényle, alcényle, ayant 3 ou 4 atomes de carbone, cyanoalkyle ayant 2 ou 3 atomes de carbone, alcoxycarbonylméthyle ayant 1 à 3 atomes de carbone dans la partie alcoxy, et R<sub>8</sub> est un atome d'hydrogène, de chlore, un groupe méthyle, alkylsulfonyl ayant 1 à 4 atomes de carbone, phénylsulfonyl, cyano, trifluorométhyle, phénoxyulfonyl, alcoxycarbonyl ayant en tout 2 à 5 atomes de carbone, carboxyle, CONZ', Z' ou SO<sub>2</sub>NZ', Z', dans lesquels Z' est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, alcényle ayant 3 ou 4 atomes de carbone, hydroxyalkyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, alcoxyalkyle ayant 3 à 6 atomes de carbone ou benzyle, et Z' est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou bien Z' et Z' peuvent former ensemble avec l'atome d'azote également un noyau morpholine.

5. Agents de blanchiment optique cationiques selon la revendication 3, ayant la formule:



dans laquelle A' est un reste de formules:



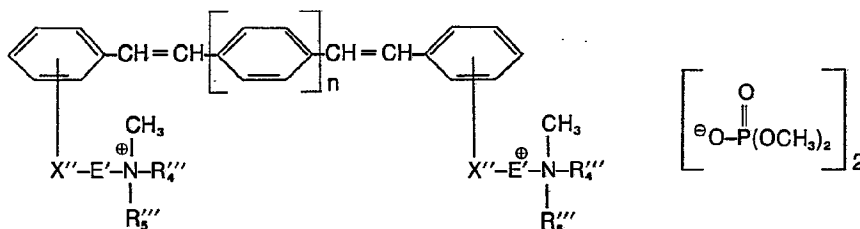
dans lesquelles R'', est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, benzyle, phényle ou cyanoalkyle ayant 2 ou 3 atomes de carbone; R' est un atome d'hydrogène, un groupe alkylsulfonyl



ayant 1 à 4 atomes de carbone, phénylsulfonyle, phénoxy sulfonyle, sulfamoyle, alkylsulfamoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, alcoycarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, cyano ou chloro,

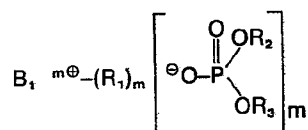
et R'<sub>10</sub> est un atome d'hydrogène, de chlore ou le groupe méthyle.

7. Agents de blanchiment optique cationiques selon la revendication 5, ayant la formule:

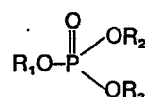


dans laquelle X'' est un atome d'oxygène, la liaison directe, -SO<sub>2</sub>NH- ou -CONH- sur les positions 2 ou 3; E' est un groupe alkylène ayant 1 à 3 atomes de carbone; R''<sub>4</sub> et R''<sub>5</sub> sont des groupes alkyle ayant 1 ou 2 atomes de carbone, ou bien forment ensemble un reste pyrrolidine, pipéridine ou morpholine, et n est le nombre 1 ou 2.

8. Procédé pour la préparation d'agents de blanchiment optique cationiques ayant la formule définie dans la revendication 1:



dans laquelle B<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et m ont les significations données dans la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on quaternise un azurant B, avec une quantité au moins stoechiométrique m d'un phosphate ayant la formule:



dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> ont les significations données ci-dessus, à des températures comprises entre 60 et 200 °C.

9. Procédé pour le blanchiment optique de matières organiques, caractérisé par le fait qu'on incorpore à ces matières ou qu'on dépose sur leur surface des composés tels que définis dans l'une, quelconque des revendications 1 à 7.

10. Procédé selon la revendication 9, pour le blanchiment optique de polyacrylonitrile, de polyamide et de cellulose.

11. Procédé selon la revendication 10, pour le blanchiment optique de fibres en polyacrylonitrile à l'état de gel.

12. Solution aqueuse concentrée d'agents de blanchiment optique ayant une teneur pondérale de 1 à 60% par rapport au poids de la solution, d'un agent de blanchiment optique cationique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 et contenant éventuellement un excès de trialkylphosphate ou de trialcénylphosphate dissous dans l'eau.

13. Solution aqueuse concentrée d'agents de blanchiment optique selon la revendication 12, qui contient encore un tampon.